

25.11.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 1 月 2 6 日

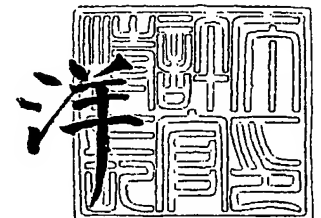
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 9 4 8 6 7  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 9 4 8 6 7 ]

出 願 人  
Applicant(s): 日 本 曹 達 株 式 会 社

2 0 0 5 年 1 月 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



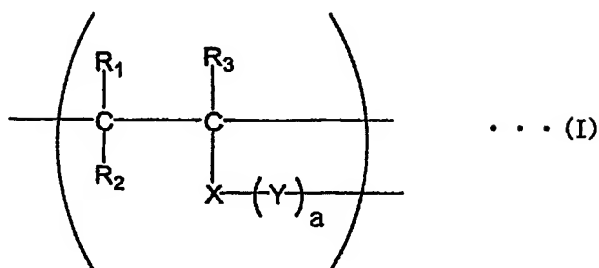
【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P00122  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能  
                          材料研究所内  
    【氏名】 青柳 孝一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能  
                          材料研究所内  
    【氏名】 新谷 武士  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004307  
    【氏名又は名称】 日本曹達株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100108419  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大石 治仁  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 084000  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9714964

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】



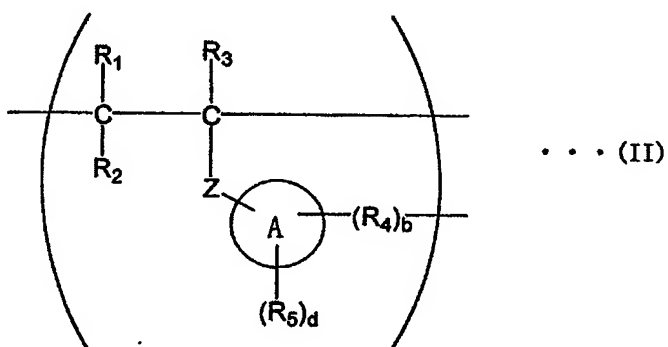
(式中、 $R_1 \sim R_3$  は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、 $R_1$  と  $R_3$  は、結合して環を形成してもよく、 $X$  は 3 価以上の連結基を表す。 $Y$  は末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $a$  は 2 以上の整数を表し、 $Y$  同士は同一であっても相異なってもよい。)

で表される繰り返し単位を有することを特徴とする多分岐高分子。

【請求項 2】

前記式 (I) で表される繰り返し単位が、式 (II)

【化 2】



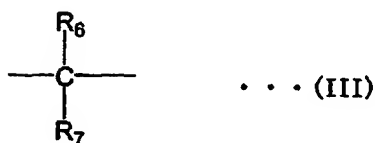
(式中、 $R_1 \sim R_3$  は前記と同じ意味を表し、 $Z$  は、単結合または 2 価以上の連結基を表し、 $A$  は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。 $R_4$  は、末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $b$  は 2 以上の整数を表し、 $R_4$  同士は同一であっても相異なってもよい。 $R_5$  はハロゲン原子または有機基を表し、 $d$  は 0 または 1 以上の整数を表し、 $d$  が 2 以上の場合、 $R_5$  同士は同一であっても相異なってもよい。)

で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1 に記載の多分岐高分子。

【請求項 3】

前記式 (II) 中、 $Z$  が単結合であり、 $A$  が芳香族炭化水素基であり、 $R_4$  が、式 (I I)

【化 3】



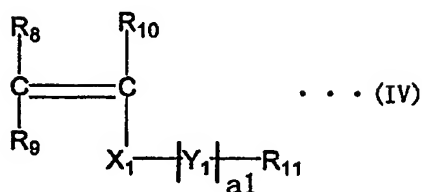
(式中、 $R_6$ 、 $R_7$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または他の繰り返し単位との結合手を表す。ただし、 $R_6$ 、 $R_7$  が、同時に他の繰り返し単位との結合手となることはない。)

で表される官能基であることを特徴とする請求項 2 に記載の多分岐高分子。

【請求項 4】

式 (I V)

【化 4】



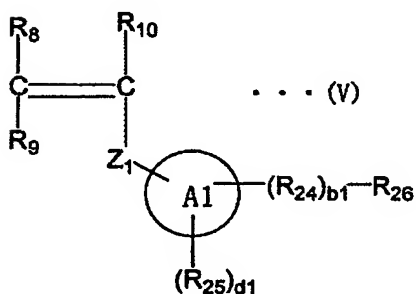
(式中、 $R_8 \sim R_{10}$  は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、 $R_8$  と  $R_{10}$  は、結合して環を形成してもよく、 $X_1$  は 3 価以上の連結基を表す。 $Y_1$  は末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $a_1$  は 2 以上の整数を表し、 $Y_1$  同士は同一であっても相異なっているもよい。 $R_{11}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)

で表される化合物を、金属触媒を用いたりリビングラジカル重合法を用いて重合させて得られたものであることを特徴とする多分岐高分子。

【請求項 5】

前記式 (I V) で表される化合物が、式 (V)

【化 5】



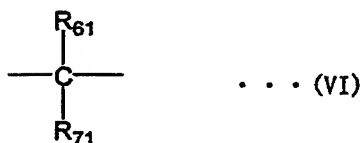
(式中、 $R_8 \sim R_{10}$  は前記と同じ意味を表し、 $Z_1$  は、単結合または 2 価以上の連結基を表し、 $A_1$  は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。 $R_{24}$  は末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $b_1$  は 2 以上の整数を表し、 $R_{24}$  同士は同一であっても相異なっているもよい。 $R_{25}$  は、ハロゲン原子または有機基を表し、 $d_1$  は 0 または 1 以上の整数を表し、 $d_1$  が 2 以上の場合、 $R_{25}$  同士は、同一であっても相異なっているもよい。 $R_{26}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)

で表される化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の多分岐高分子。

【請求項 6】

前記式 (V) 中、 $Z_1$  が単結合であり、 $A_1$  が芳香族炭化水素基であり、 $R_{24}$  が、式 (V I)

【化 6】



(式中、 $R_{61}$ 、 $R_{71}$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_6$  アルキル基を表す。ただし、 $R_{61}$ 、 $R_{71}$  が、同時にフッ素原子以外のハロゲン原子となることはない。)

で表される官能基であることを特徴とする請求項 5 に記載の多分岐高分子。

【請求項 7】

重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が、1.01～9.99であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の多分岐高分子。

【請求項8】

数平均分子量 ( $M_n$ ) が、200～20,000,000の範囲であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の多分岐高分子。

【請求項9】

ハイパーブランチポリマーであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の多分岐高分子。

【請求項10】

炭素-炭素結合により分岐し、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が、1.01～9.99の範囲であることを特徴とするハイパーブランチポリマー。

【請求項11】

2以上の重合開始点と重合性不飽和結合とを有する化合物を、金属触媒を用いたリビングラジカル重合法を用いて重合させて得られたものであることを特徴とするハイパーブランチポリマー。

【請求項12】

数平均分子量 ( $M_n$ ) が、200～20,000,000の範囲であることを特徴とする請求項10または11のいずれかに記載のハイパーブランチポリマー。

【請求項13】

ポリマー末端に、官能基を有することを特徴とする請求項10～12のいずれかに記載のハイパーブランチポリマー。

【請求項14】

請求項1～9のいずれかに記載の多分岐高分子をコアとすることを特徴とするスターポリマー。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】新規な多分岐高分子

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な多分岐高分子およびハイパーブランチポリマーに関し、より詳細には、分岐末端の修飾が容易で、分岐度が高く、しかも分散度が低い（狭分散）新規多分岐高分子およびハイパーブランチポリマーに関する。

## 【背景技術】

【0002】

ハイパーブランチポリマーは、デンドリマーに構造が類似した高分子である。この高分子は、デンドリマーに類似の化学的特性および物理的特性を有するにもかかわらず、デンドリマーに比して簡便に合成することができることから、近年注目されている。

【0003】

従来、ハイパーブランチポリマーとしては、ポリスチレン構造を有するハイパーブランチポリマーについていくつかの報告例があり、モノマーに反応開始点を持たせることで目的とする多分岐高分子を合成できることが知られている（非特許文献1、2を参照）。

【0004】

しかしながら、これらの文献に記載されたハイパーブランチポリマーは、分子量や分散度を制御することが必ずしも容易ではなく、特に分岐度を高くした場合には、分散度の大きいポリマーしか得られていなかった。

したがって、分岐の割合、分子量、形状などを制御することにより、優れた物理的特性を有するハイパーブランチポリマーの開発が求められていた。

【0005】

【非特許文献1】Macromolecules, 29, 1079 (1996)

【非特許文献2】J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 36, 955 (1998)

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明はかかる従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、分岐末端の修飾が容易で、分岐度が高く、しかも狭分散の多分岐高分子を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、2以上の重合開始点と重合性不飽和結合とを有する化合物を、金属触媒を用いたりビングラジカル重合法を用いて重合することにより、分岐末端の修飾が容易で、分岐度が高く、かつ狭分散の多分岐高分子を容易に得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

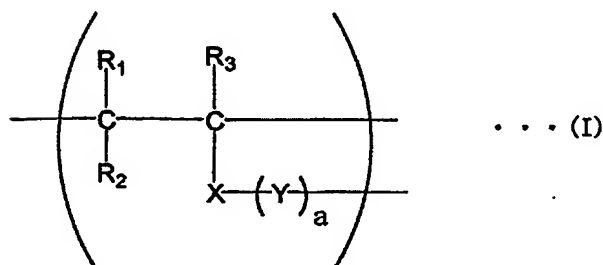
【0008】

かくして本発明によれば、

(1) 式 (I)

【0009】

【化1】



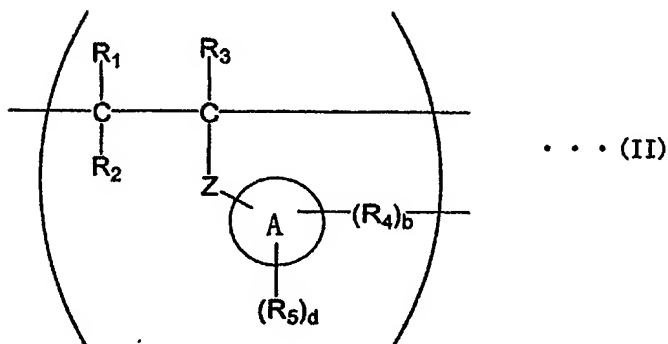
## 【0010】

(式中、 $R_1 \sim R_3$  は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、 $R_1$  と  $R_3$  は結合して環を形成してもよく、 $X$  は 3 価以上の連結基を表す。 $Y$  は末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $a$  は 2 以上の整数を表し、 $Y$  同士は同一であっても相異なっているもよい。) で表される繰り返し単位を有することを特徴とする多分岐高分子、

(2) 式 (I) で表される繰り返し単位が、式 (II)

## 【0011】

## 【化2】



## 【0012】

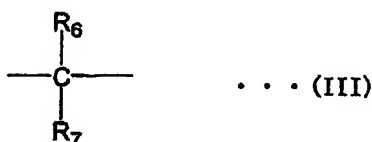
(式中、 $R_1 \sim R_3$  は前記と同じ意味を表し、 $Z$  は単結合または 2 価以上の連結基を表し、 $A$  は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。 $R_4$  は末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $b$  は 2 以上の整数を表し、 $R_4$  同士は同一であっても相異なっているもよい。 $R_5$  はハロゲン原子または有機基を表し、 $d$  は 0 または 1 以上の整数を表し、 $d$  が 2 以上の場合、 $R_5$  同士は同一であっても相異なっているもよい。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする前記 (1) の多分岐高分子、

## 【0013】

(3) 式 (II) 中、 $Z$  が単結合であり、 $A$  が芳香族炭化水素基であり、 $R_4$  が、式 (I)

## 【0014】

## 【化3】



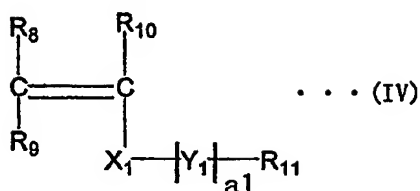
## 【0015】

(式中、 $R_6$ 、 $R_7$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または他の繰り返し単位との結合手を表す。ただし、 $R_6$ 、 $R_7$  が、同時に他の繰り返し単位との結合手となることはない。) で表される官能基であることを特徴とする前記 (2) の多分岐高分子、

(4) 式 (IV)

## 【0016】

## 【化 4】



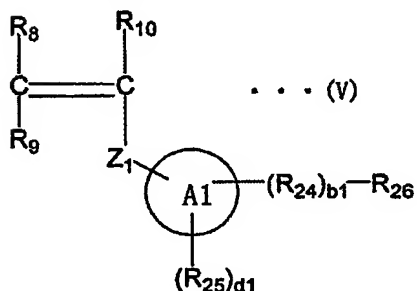
## 【0017】

(式中、 $R_8 \sim R_{10}$  は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、 $R_8$  と  $R_{10}$  は結合して環を形成してもよく、 $X_1$  は3価以上の連結基を表す。 $Y_1$  は末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $a_1$  は2以上の整数を表し、 $Y_1$  同士は同一であっても相異なってもよい。 $R_{11}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される化合物を、金属触媒を用いたリビングラジカル重合法を用いて重合させて得られることを特徴とする多分岐高分子、

(5) 式 (IV) で表される化合物が、式 (V)

## 【0018】

## 【化 5】



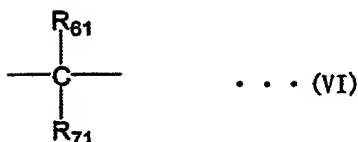
## 【0019】

(式中、 $R_8 \sim R_{10}$  は前記と同じ意味を表し、 $Z_1$  は単結合または2価以上の連結基を表し、 $A_1$  は芳香族炭化水素基を表す。 $R_{24}$  は末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $b_1$  は2以上の整数を表し、 $R_{24}$  同士は同一であっても相異なってもよい。 $R_{25}$  はハロゲン原子または有機基を表し、 $d_1$  は0または1以上の整数を表し、 $d_1$  が2以上の場合、 $R_{25}$  同士は同一であっても相異なってもよい。 $R_{26}$  は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。) で表される化合物であることを特徴とする前記 (4) の多分岐高分子、

(6) 式 (V) 中、 $Z_1$  が単結合であり、 $A_1$  が芳香族炭化水素基であり、 $R_{24}$  が、式 (VI)

## 【0020】

## 【化 6】



## 【0021】

(式中、 $R_{61}$ 、 $R_{71}$  は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_6$  アルキル基を表す。ただし、 $R_{61}$ 、 $R_{71}$  が、同時にフッ素原子以外のハロゲン原子となることはない。) で表される官能基であることを特徴とする前記 (5) の多分岐高分子、

(7) 重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が、1.01 ~ 9.99であることを特徴とする前記 (1) ~ (6) いずれかの多分岐高分子、



(8) 数平均分子量 ( $M_n$ ) が、200～20,000,000 の範囲であることを特徴とする前記 (1)～(7) いずれかの多分岐高分子、

(9) ハイパーブランチポリマーであることを特徴とする前記 (1)～(8) いずれかの多分岐高分子、

(10) 炭素-炭素結合により分岐し、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) が、1.01～9.99 の範囲であることを特徴とするハイパーブランチポリマー、

(11) 2 以上の重合開始点と重合性不飽和結合とを有する化合物を、金属触媒を用いたりリビングラジカル重合法を用いて重合させて得られたものであることを特徴とするハイパーブランチポリマー、

(12) 数平均分子量 ( $M_n$ ) が、200～20,000,000 の範囲であることを特徴とする前記 (10) または (11) のハイパーブランチポリマー、

(13) ポリマー末端に、官能基を有することを特徴とする前記 (10)～(12) いずれかのハイパーブランチポリマー、

(14) 前記 (1)～(9) いずれかの多分岐高分子をコアとすることを特徴とするスターポリマーが提供される。

#### 【発明の効果】

##### 【0022】

本発明の多分岐高分子は、分岐度が高いにも係わらず、分散度が低く、しかも分岐末端に修飾が容易であることから、従来にはない特性を有する高分子である。

また、本発明のハイパーブランチポリマーは、ポリマーアームによる修飾、分岐鎖末端の官能基変換など目的に応じての多様な展開が容易である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0023】

以下、本発明の多分岐高分子を詳細に説明する。

##### (1) 多分岐高分子

本発明の多分岐高分子は、前記式 (I) で表される繰り返し単位を有することを特徴とする。

##### 【0024】

前記式 (I) 中、 $R_1 \sim R_3$  は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表す。炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基；等が挙げられる。炭化水素基の炭素数は特に制限されないが、1～10であるのが好ましい。

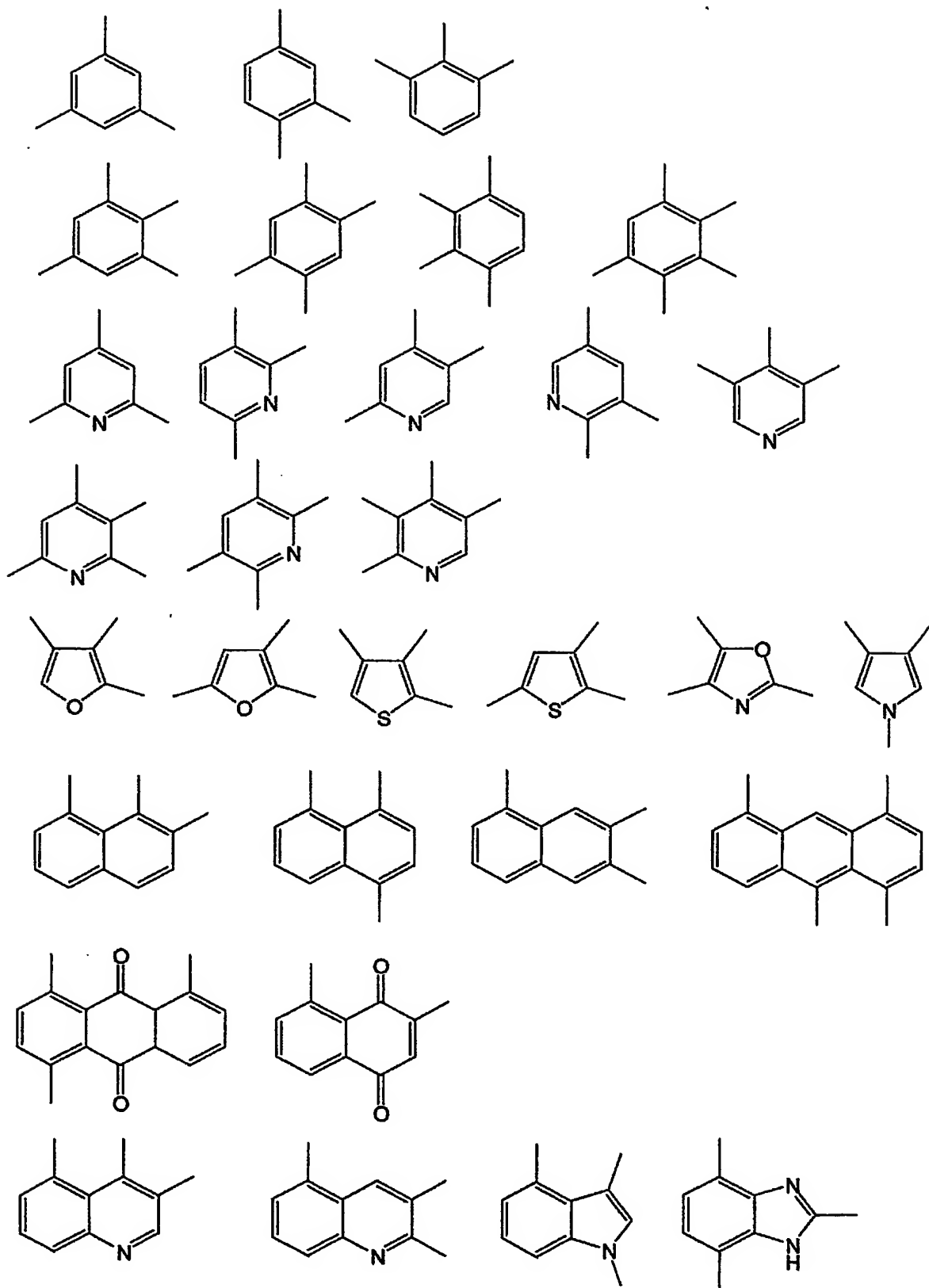
また、 $R_1$  と  $R_3$  は、結合して環を形成してもよい。

##### 【0025】

X は 3 価以上の連結基を表し、結合手を 3 以上有する官能基であれば、特に制限されない。具体的には以下に示す官能基が例示される。

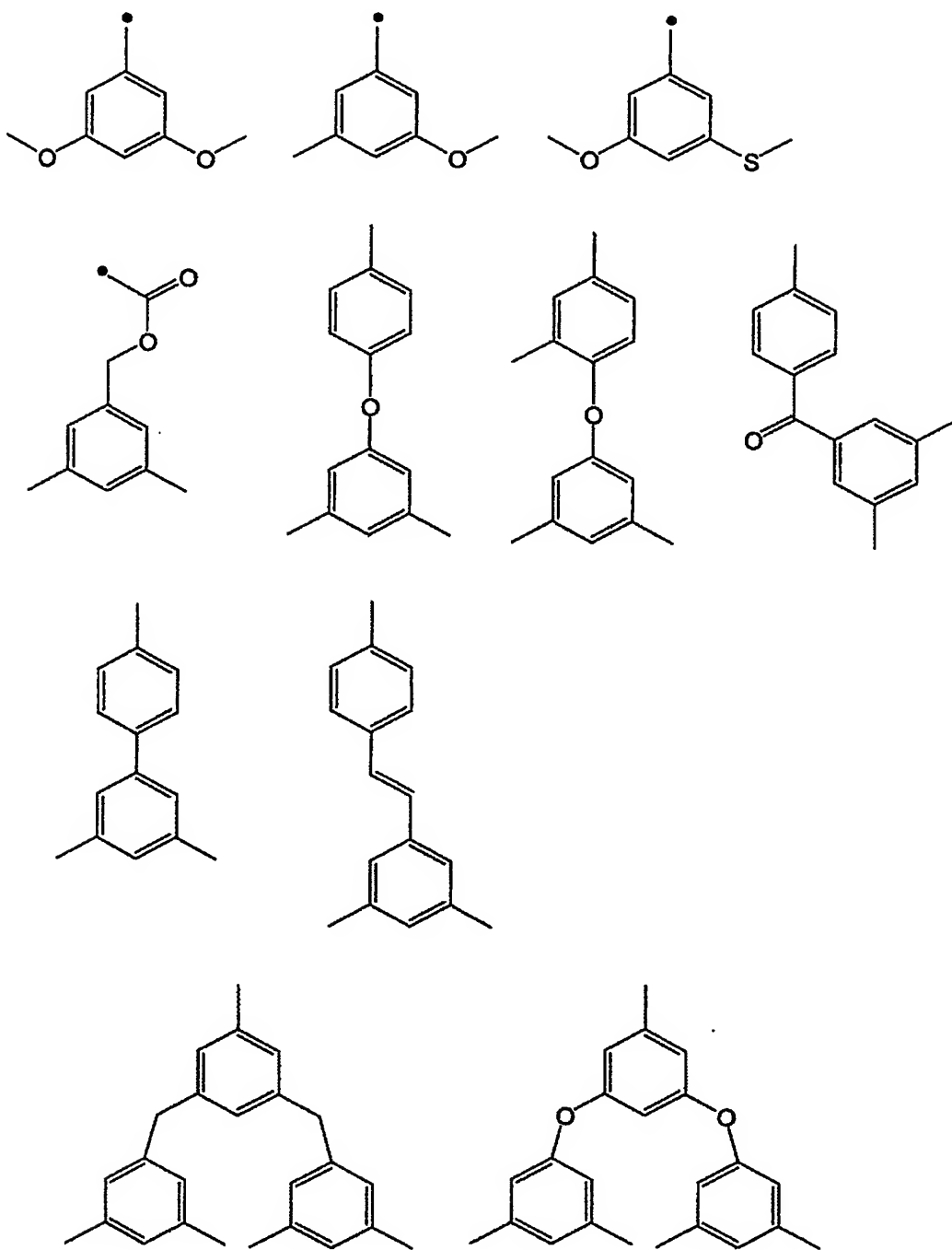
##### 【0026】

【化 7】



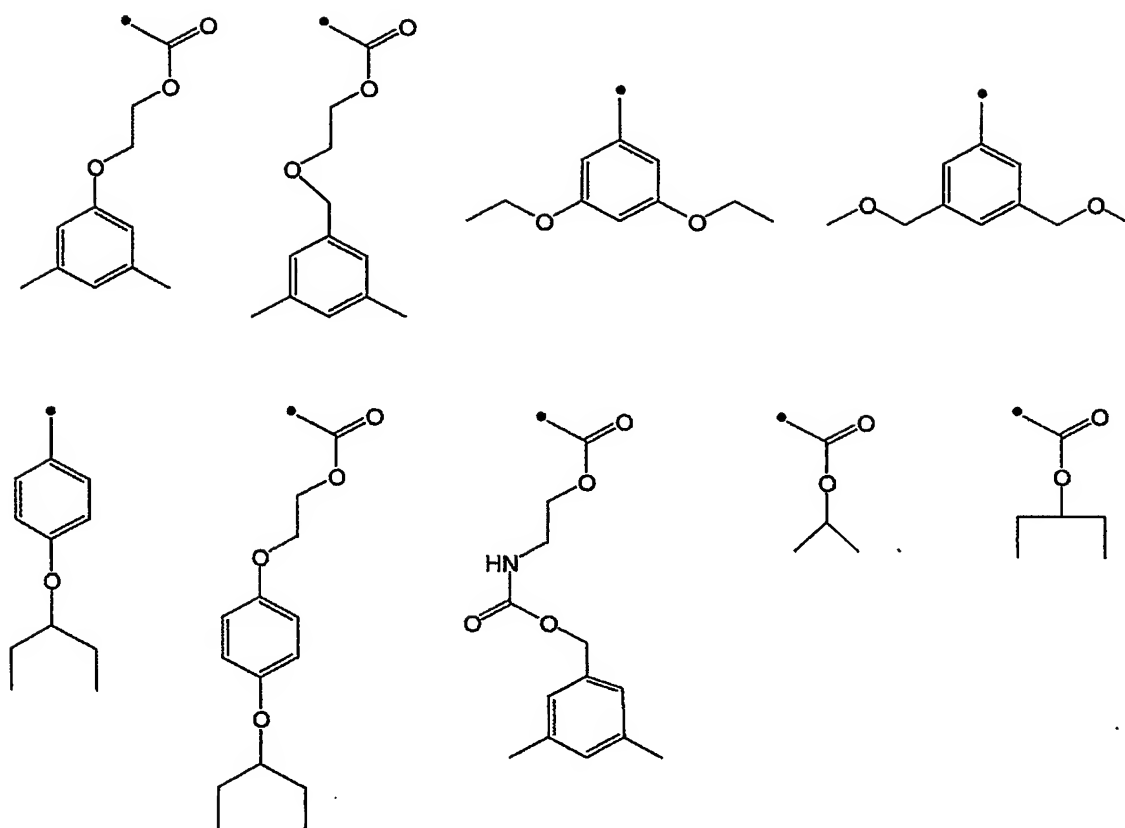
【0027】

【化 8】



【0028】

## 【化9】



## 【0029】

(式中、・は、 $R_3$  が結合する炭素原子に結合する末端を表す。その他特に記載のないものについての結合位置は、限定されるものではない。)

## 【0030】

Yは、末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表す。aは2以上の整数を表し、Y同士は同一であっても相異なってもよい。

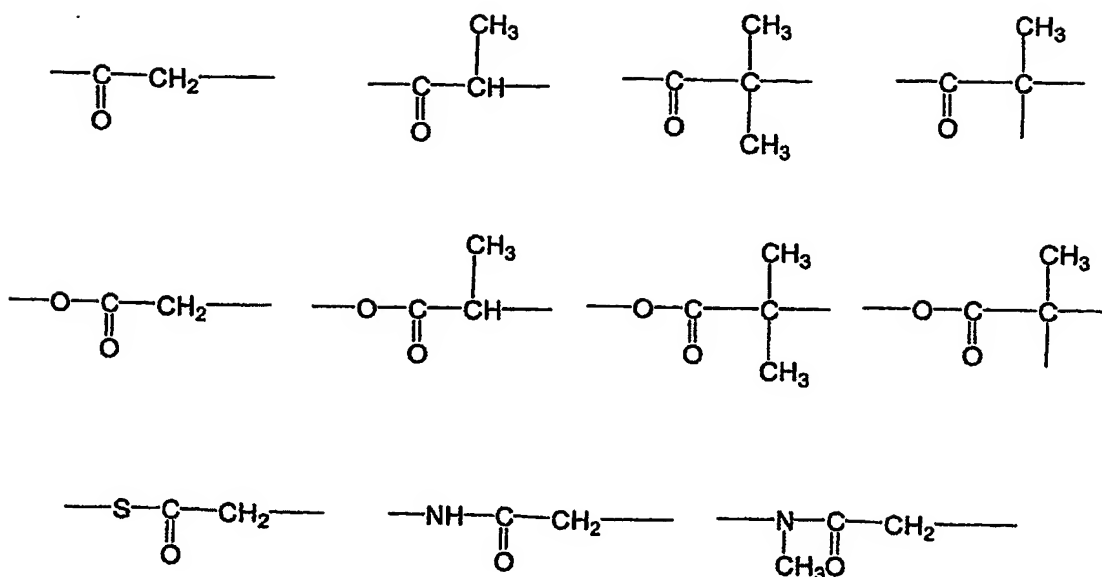
ここで、「末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基」とは、構成する炭素原子のうち、Xから最も離れている炭素原子にハロゲン原子が結合した場合に、活性ハロゲン原子となるような構造を有する官能基という意である。

Yに結合するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、塩素原子、臭素原子が好ましい。

Yの具体例としては、以下の官能基が挙げられる。

## 【0031】

## 【化10】

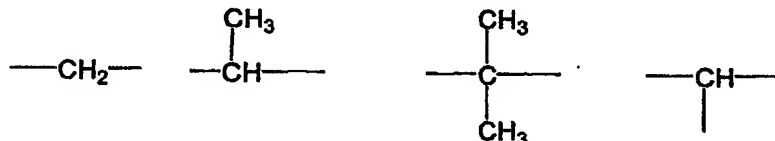


## 【0032】

また、Xが芳香族炭化水素基または芳香族複素環基である場合には、Yとしては、下記に示す官能基が例示される。

## 【0033】

## 【化11】



## 【0034】

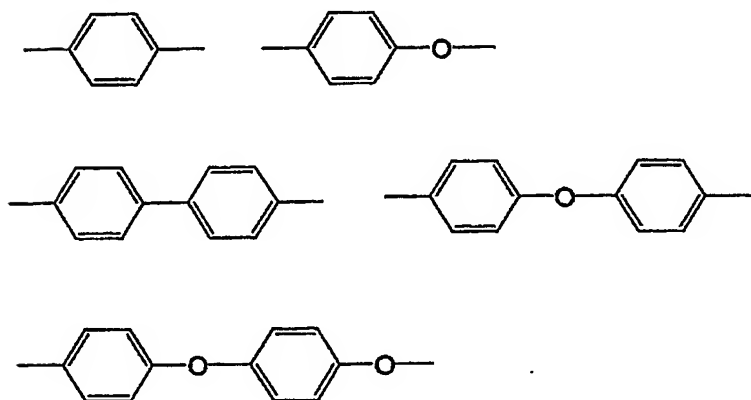
本発明において、前記式 (I) で表される繰り返し単位は、前記式 (II) で表される繰り返し単位であるのが好ましい。

式 (II) 中、 $R_1 \sim R_3$  は前記と同じ意味を表し、Zは、単結合または2個以上の連結基を表す。

2個以上の連結基としては、結合手を2以上有する官能基であれば特に限定されないが、例えば、下記化12、化13に示す連結基が例示される。

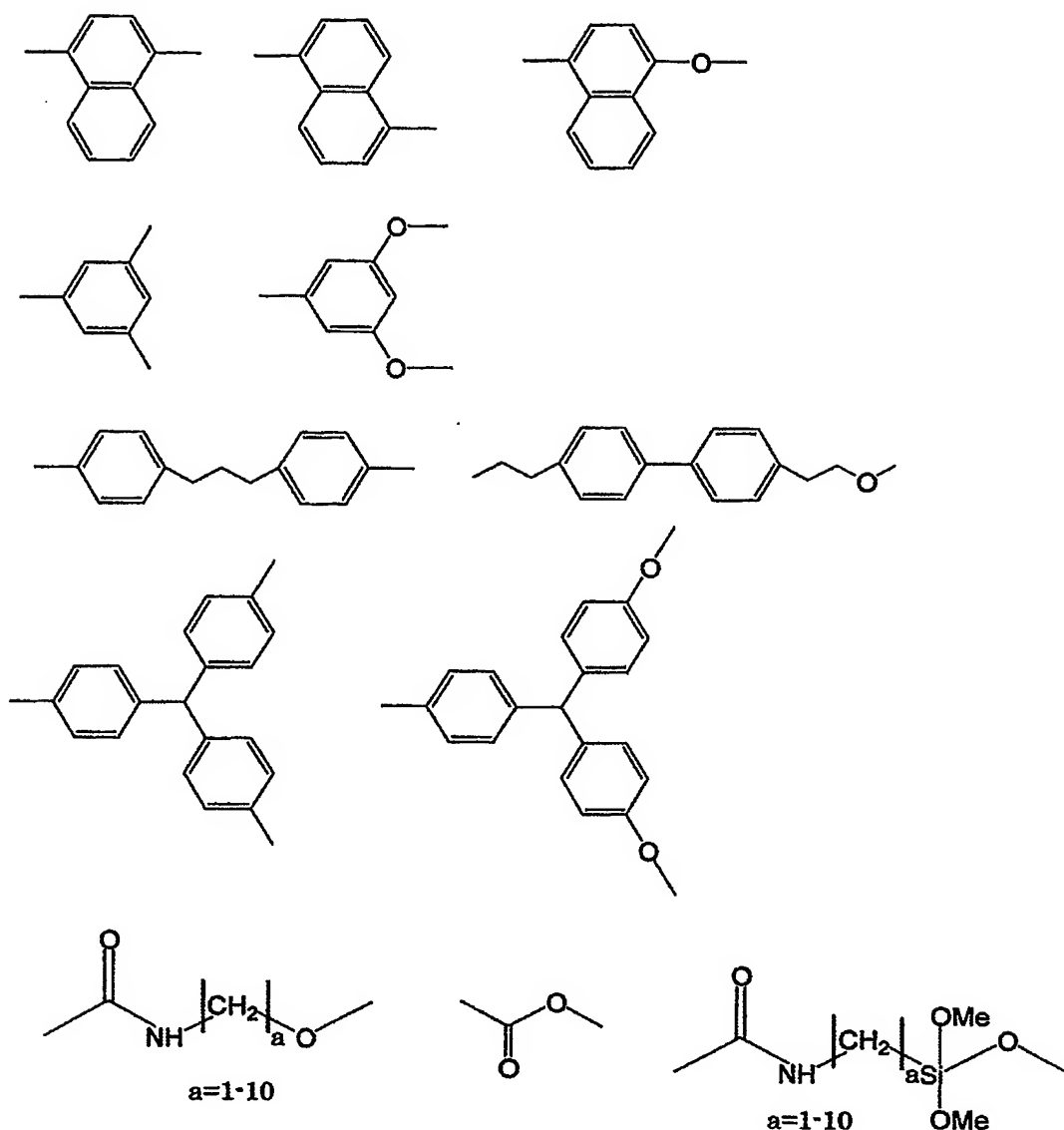
## 【0035】

## 【化12】



## 【0036】

## 【化13】



## 【0037】

前記式 (I I) において、A は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。また、芳香族複素環基としては、ピリジン、ピロール、フラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、イソチアゾール、インドール、ベンゾイミダゾールなどの芳香族複素環の基が挙げられる。

## 【0038】

$R_4$  は、末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表す。 $b$  は 2 以上の整数を表し、 $R_4$  同士は同一であっても相異なってもよい。

$R_4$  の具体例としては、Y で例示したものと同様のものが挙げられる。

## 【0039】

$R_5$  はハロゲン原子または有機基を表し、 $d$  は 0 または 1 以上の整数を表す。 $d$  が 2 以上の場合、 $R_5$  同士は同一であっても相異なってもよく、また、 $R_5$  同士は相互に結合して環を形成してもよい。

## 【0040】

$R_5$  の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン

原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基などの炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基；などが挙げられる。

【0041】

本発明において、前記式 (I I) で表される繰り返し単位は、式 (I I) 中、Z が単結合であり、A が芳香族炭化水素基であり、R<sub>4</sub> が、前記式 (I I I) で表される官能基である繰り返し単位であるのがより好ましい。

【0042】

式 (I I I) において、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または他の繰り返し単位との結合手を表す。ただし、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> が、同時に他の繰り返し単位との結合手となることはない。

【0043】

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。置換基を有していてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、ベンジル基、トリフルオロメチル基などが挙げられる。前記置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数（アルキル基部分）は特に制限されないが、1～6であるのが好ましい。

【0044】

また、他の繰り返し単位の結合手となる場合とは、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> が結合している炭素を基点として、さらにポリマー鎖が伸長することをいい、例えば、-CH<sub>2</sub>Cl などのハライド化合物を用いて重合を行なった場合を示す。

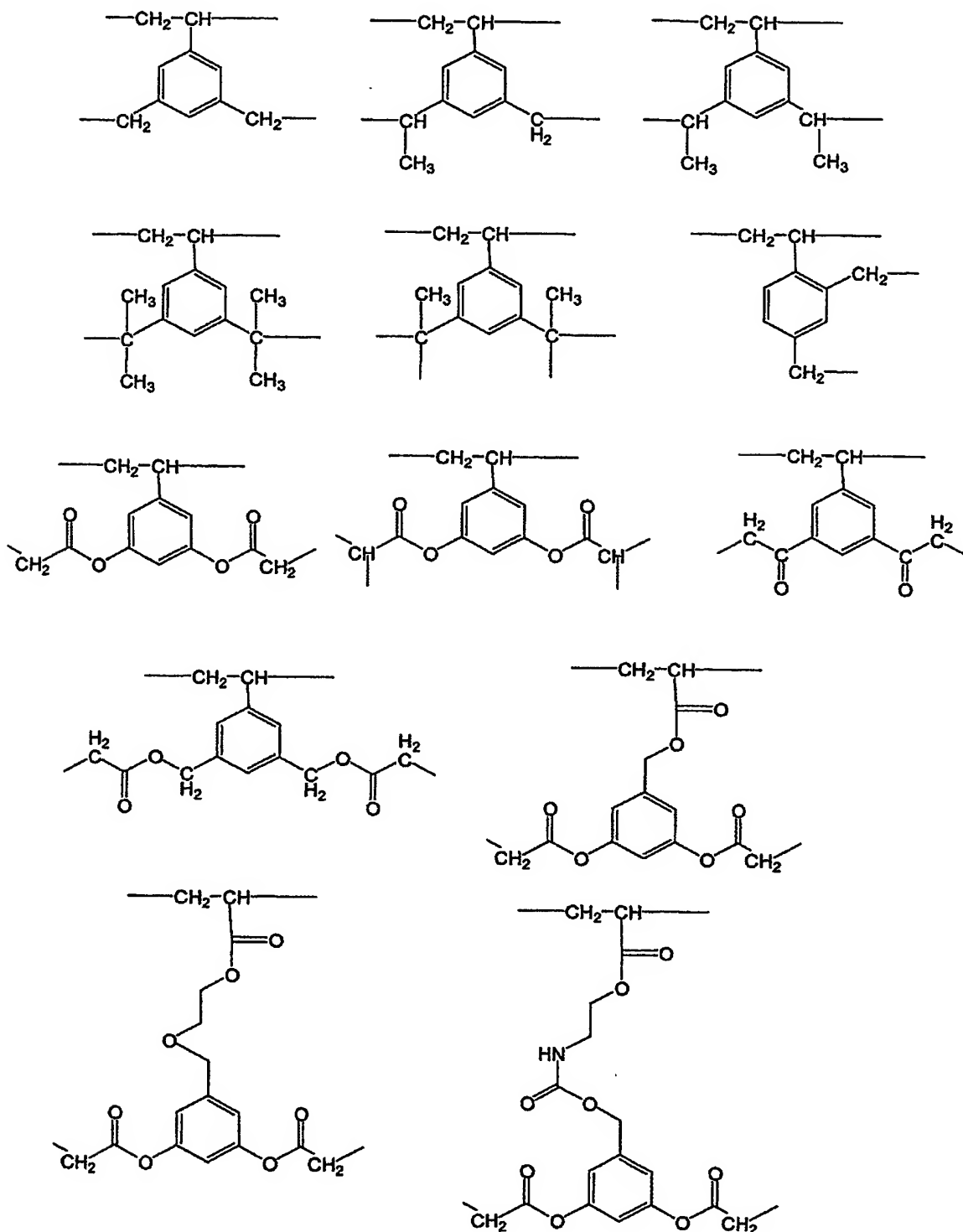
【0045】

本発明においては、前記式 (I I) 中、Z が単結合であり、A が芳香族炭化水素基であり、R<sub>4</sub> が、前記式 (I I I) で表される官能基である繰り返し単位が好ましい。

前記式 (I) として、具体的には、下記式に示すものが挙げられる。

【0046】

## 【化 14】



## 【0047】

本発明の多分岐高分子は、分岐度が高いにも係わらず、分散度が低く（狭分散）、しかも分岐末端に修飾が容易であることから、従来にはない特性を有する。

本発明の多分岐高分子の数平均分子量（ $M_n$ ）は特に限定されないが、200～20,000,000の範囲が好ましい。

## 【0048】

本発明の多分岐高分子の重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）は、特に制限されないが、1.01～9.99の範囲が好ましく、1.01～5.



50の範囲がより好ましく、1.01~2.50の範囲が特に好ましい。

【0049】

本発明の多分岐高分子はハイパーブランチポリマーであるのが好ましい。ハイパーブランチポリマーは、デンドリマーなどの樹状ポリマーと同様に、分岐の上に分岐を有し、線状および完全に分岐した繰り返し単位の混合物を含む高分子である。

【0050】

本発明の多分岐高分子は、分子末端部に残存する活性ハロゲン原子と反応させることにより修飾することができる。例えば、酢酸塩と反応させることでアセチル化することができる。

【0051】

本発明の多分岐高分子は、上述したように、分岐度が高いにも係わらず、分散度が低く、しかも分岐末端に修飾が容易であることから、添加剤などへの幅広い応用が可能である。

【0052】

(2) 多分岐高分子の製造

本発明の多分岐高分子の製造方法としては、前記式(I)で表される繰り返し単位を有する高分子が得られる方法であれば特に制約されないが、前記式(IV)で表される化合物をモノマーとして用い、遷移金属錯体を触媒とするリビングラジカル重合法を好ましく例示することができる。この方法によれば、構造が制御された本発明の多分岐高分子を、簡便かつ効率よく製造することができる。

【0053】

式(IV)中、 $R_8 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、 $R_8$ と $R_{10}$ は、結合して環を形成してもよい。 $R_8 \sim R_{10}$ の具体例としては、前記 $R_1 \sim R_3$ の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$X_1$ は3価以上の連結基を表し、その具体例としては、前記 $X$ の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$Y_1$ は、末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、その具体例としては、前記 $Y$ の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$a_1$ は2以上の整数を表し、 $Y_1$ 同士は同一であっても相異なってもよい。

$R_{11}$ は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

【0054】

本発明においては、前記式(IV)で表される化合物として、前記式(V)で表される化合物の使用が好ましい。

式(V)中、 $Z_1$ は単結合または2価以上の連結基を表し、その具体例としては、前記 $Z$ の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$A_1$ は芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、その具体例としては、前記 $A$ の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$R_{24}$ は末端に活性ハロゲン原子を有することのできる官能基を表し、 $b_1$ は2以上の整数を表し、 $R_{24}$ 同士は同一であっても相異なってもよい。 $R_{24}$ の具体例としては、前記 $R_4$ の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$R_{25}$ はハロゲン原子または有機基を表し、 $d_1$ は0または1以上の整数を表し、 $d_1$ が2以上の場合、 $R_{25}$ 同士は同一であっても相異なってもよい。 $R_{25}$ の具体例としては、前記 $R_5$ の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

$R_{26}$ は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。

【0055】

本発明においては、前記式(V)で表される化合物の中でも、 $Z_1$ が単結合であり、 $A_1$ が芳香族炭化水素基であり、 $R_{24}$ が前記式(VI)で表される官能基である化合物を用いるのがより好ましい。

式(VI)中、 $R_{61}$ 、 $R_{71}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表す。ただし、 $R_{61}$ 、 $R_{71}$ が、同時

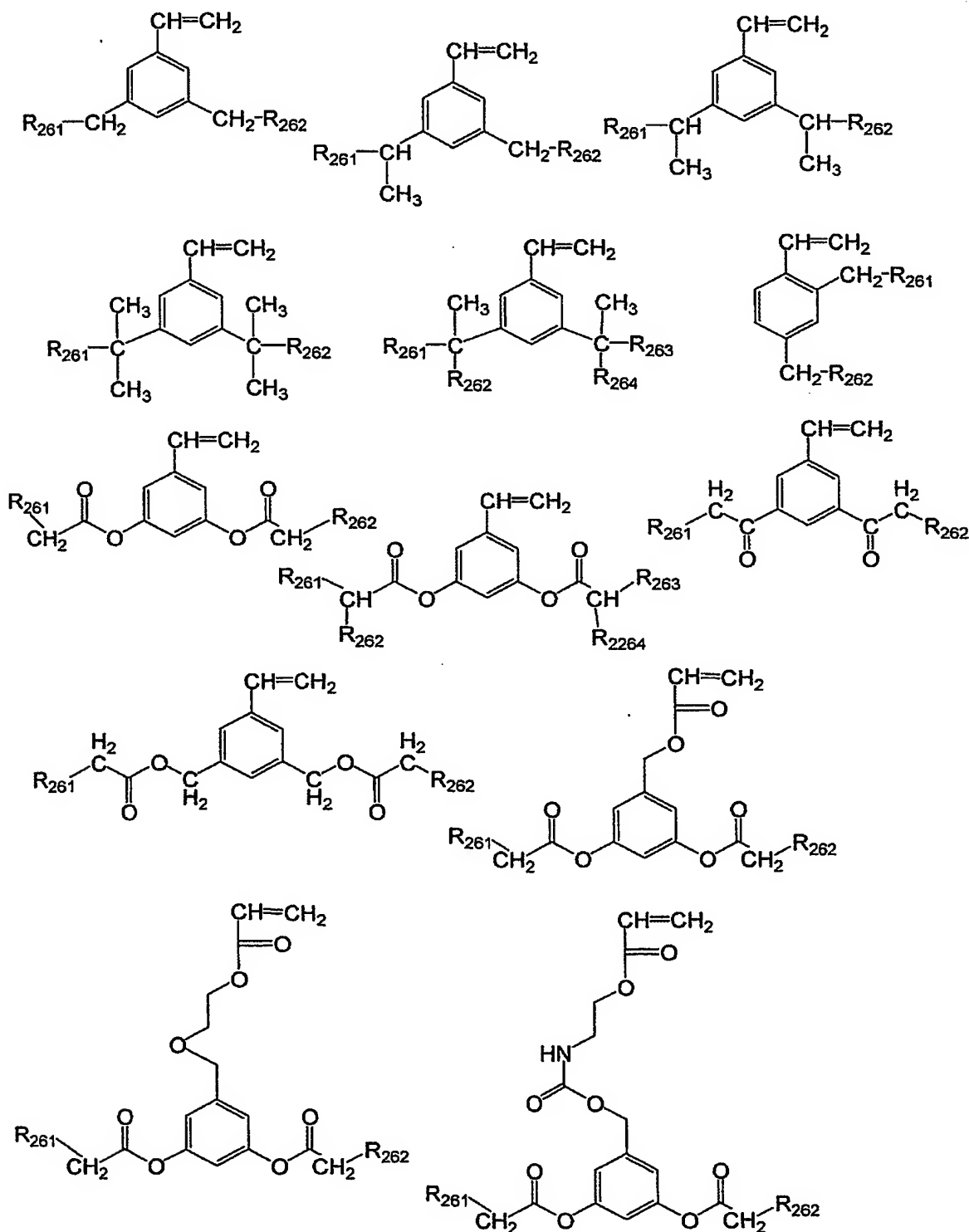
にフッ素原子以外のハロゲン原子となることはない。R<sub>61</sub>、R<sub>71</sub>の具体例としては、前記R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>の具体例として列記したものと同様のものが挙げられる。

## 【0056】

前記式(IV)で表される化合物の具体例としては、下記に示すものが挙げられる。下記式中、R<sub>261</sub>～R<sub>264</sub>は、それぞれ独立して塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子を表す。

## 【0057】

## 【化15】



## 【0058】

遷移金属錯体を構成する中心金属としては、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、ロジウム、ニッケル、銅などの周期律表第7～11族元素（日本化学会編「化学便覧基礎編I改訂第4版」（1993年）記載の周期律表による）が好ましく挙げられる。なかでも銅が好ましい。

#### 【0059】

また、これらの金属に配位して錯体を形成する配位子としては、特に限定されないが、トリフェニルホスフィン、トリナフチルホスフィンなどの炭素数18～54のトリアリールホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィンなどの炭素数3～18のトリアルキルホスフィン；トリフェニルホスファイトなどのトリアリールホスファイト；ジフェニルホスフィノエタン；ヨウ素、臭素、塩素などのハロゲン原子；一酸化炭素；水素原子；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロオクタテトラエン、インデン、ノルボルナジエンなどの環状ジエン；ベンゼン、シメン、フェノール、4-イソプロピルトルエン、シクロペンタジエニルトルエン、インデニルトルエン、サリシリデン、フランなどの芳香族化合物；2-メチルペンテン、2-ブテン、アレンなどのオレフィン類；カルボン酸；などを好ましい例として挙げることができる。また、含窒素系配位子やカルコゲナイドも有用である。

#### 【0060】

以上例示した配位子のうち、炭化水素配位子は、種々の置換基、例えば、アルキル基（メチル基、エチル基などのC1-C4アルキル基など）、アルケニル基（ビニル基、アリル基などのC2-C5アルケニル基など）、アルキニル基、アルコキシ基（メトキシ基などのC1-C4アルコキシ基など）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基などのC1-C4アルコキシカルボニル基など）、アシル基（アセチル基などのC2-C5アシル基など）、アシルオキシ基（ホルミル基、アセチルオキシ基などのC2-C5アシルオキシ基など）、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、イミノ基、ニトロ基、シアノ基、チオエステル基、チオケトン基、チオエーテル基、ハロゲン原子（塩素、臭素など）などを有していてもよい。

置換基を有する炭化水素配位子としては、例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニルなどの1～5個のメチル基で置換されていてもよい環状炭化水素配位子などが例示できる。

#### 【0061】

また、遷移金属錯体は、前記例示した配位子以外に、水酸基、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基など）、アシル基（アセチル、プロピオニル基など）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基など）、アセチルアセトナートなどのβ-ジケトン基、アセチルアセテートなど、β-ケトエステル基、擬ハロゲン基[CN、チオシアナート(SCN)、セレノシアナート(SeCN)、テルロシアナート(TeCN)、SCSN<sub>3</sub>、OCN、ONC、アジド(N<sub>3</sub>)など]、酸素原子、H<sub>2</sub>O、窒素含有化合物[NH<sub>3</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリブチルアミン、1,3-ジイソプロピル-4,5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン、ピリジン、フェナントロリン、ジフェナントロリンや置換フェナントロリン、2,2':6',2''-ターピリジン、ピリジンイミン、架橋脂肪族ジアミン、4-4'-ジ(5-ノニル)-2,2'-ビピリジン、チオシアネート、O, S, Se, Teの配位したビピリジン、アルキルイミノピリジン、アルキルビピリジニルアミン、アルキル置換トリピリジン、ジ(アルキルアミノ)アルキルピリジン、エチレンジアミンジピリジン、トリ(ピリジニルメチル)アミンなど]などを有していてもよい。

#### 【0062】

銅化合物を用いる場合には、触媒活性を高める配位子として、2,2'-ビピリジル、1,10-フェナントロリン、アルキルアミン（トリブチルアミンなど）、ポリアミン（テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルエチレンジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリエチレンテトラミンなど）などを添加することができる。

#### 【0063】

遷移金属錯体の具体例としては、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅、ジフェナンスロリンや置換フェナンスロリン、2, 2': 6', 2''-ターピリジン、ピリジンイミン、架橋脂肪族ジアミンなどによる銅錯塩、アセチル[4-4'-ジ(5-ノニル)-2, 2'-ビピリジン]銅、六フッ化ホスフィン-ジ[4-4'-ジ(5-ノニル)-2, 2'-ビピリジン]銅、チオシアネート銅、O, S, Se, Teの配位したビピリジン銅、アルキルビピリジニルアミンやアルキル置換トリピリジンやジ(アルキルアミノ)アルキルピリジンやイミノジピリジンやエチレンジアミンジピリジンやトリ(ピリジニルメチル)アミンなどが配位した銅などによる銅錯体;

#### 【0064】

ジ(トリフェニルホスフィン)二塩化鉄、ジ(トリブチルアミノ)二塩化鉄、トリフェニルホスフィン三塩化鉄、(1-ブromo)エチルベンゼン-トリエトキシホスフィン-二臭化鉄、(1-ブromo)エチルベンゼン-トリフェニルホスフィン-二臭化鉄、(1-ブromo)エチルベンゼン-[4-4'-ジ(5-ノニル)-2, 2'-ビピリジン]二臭化鉄、(1-ブromo)エチルベンゼン-トリ-n-ブチルアミノ-二臭化鉄、(1-ブromo)エチルベンゼン-トリ-n-ブチルホスフィン-二臭化鉄、トリ-n-ブチルホスフィン-二臭化鉄、[4-4'-ジ(5-ノニル)-2, 2'-ビピリジン]二臭化鉄、テトラアルキルアンモニウム三ハロゲン化鉄(II)、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化鉄(II)、ジカルボニルシクロペンタジエニル臭化鉄(II)、ジカルボニルシクロペンタジエニル塩化鉄(II)、ジカルボニルインデニルヨウ化鉄(II)、ジカルボニルインデニル臭化鉄(II)、ジカルボニルインデニル塩化鉄(II)、ジカルボニルフルオレニルヨウ化鉄(II)、ジカルボニルフルオレニル臭化鉄(II)、ジカルボニルフルオレニル塩化鉄(II)、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン塩化鉄、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン臭化鉄などの鉄錯体;

#### 【0065】

ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリブチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロ(トリアルキルホスフィン)p-シメンルテニウム、ジクロロ-ジ(トリシメンホスフィン)スチリルルテニウム、ジクロロ(シクロオクタジエン)ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロp-シメンルテニウム、ジクロロ(ノルボルナジエン)ルテニウム、シス-ジクロロビス(2, 2'-ビピリジン)ルテニウム、ジクロロトリス(1, 10-フェナントロリン)ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジヒドロテトラ(トリフェニルホスフィン)ルテニウムなどが挙げられ、特にジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムまたはクロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジヒドロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ルテニウム(II)、ジカルボニルシクロペンタジエニル臭化ルテニウム(II)、ジカルボニルシクロペンタジエニル塩化ルテニウム(II)、ジカルボニルインデニルヨウ化ルテニウム(II)、ジカルボニルインデニル臭化ルテニウム(II)、ジカルボニルインデニル塩化ルテニウム(II)、ジカルボニルフルオレニルヨウ化ルテニウム(II)、ジカルボニルフルオレニル臭化ルテニウム(II)、ジカルボニルフルオレニル塩化ルテニウム(II)ジクロロ-ジ-2, 6-ビス[(ジメチルアミノ)-メチル](μ-N2)ピリジンルテニウム(II)などのルテニウム錯体;

#### 【0066】

カルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ニッケル(II)、カルボニルシクロペンタジエニル臭化ニッケル(II)、カルボニルシクロペンタジエニル塩化ニッケル(II)、カルボニルインデニルヨウ化ニッケル(II)、カルボニルインデニル臭化ニッケル(II)、カルボニルインデニル塩化ニッケル(II)、カルボニルフルオレニルヨウ化ニッ

ケル (I I)、カルボニルフルオレニルヨウ化ニッケル (I I)、カルボニルフルオレニル臭化ニッケル (I I)、カルボニルフルオレニル塩化ニッケル (I I)、o, o'-ジ (ジメチルアミノメチル) フェニルハロゲン化ニッケル、ジ-トリフェニルホスフィン二臭化ニッケル、ジ (トリn-ブチルアミノ) 二臭化ニッケル、1, 3-ジアミノフェニル臭化ニッケル、ジ (トリn-ブチルホスフィン) 二臭化ニッケル、テトラ (トリフェニルホスフィン) ニッケルなどのニッケル錯体;

#### 【0067】

トリカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化モリブデン (I I)、トリカルボニルシクロペンタジエニル臭化モリブデン (I I)、トリカルボニルシクロペンタジエニル塩化モリブデン (I I)、ジNアリアル-ジ (2-ジメチルアミノメチルフェニル) リチウムモリブデン、ジNアリアル- (2-ジメチルアミノメチルフェニル) -メチル-リチウムモリブデン、ジNアリアル- (2-ジメチルアミノメチルフェニル) -トリメチルシリルメチル-リチウムモリブデン、ジNアリアル- (2-ジメチルアミノメチルフェニル) -p-トリル-リチウムモリブデンなどのモリブデン錯体;

#### 【0068】

トリカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化タングステン (I I)、トリカルボニルシクロペンタジエニル臭化タングステン (II)、トリカルボニルシクロペンタジエニル塩化タングステン (I I) などのタングステン錯体;

ジカルボニルシクロペンタジエニルコバルト (I) などのコバルト錯体;

トリカルボニルシクロペンタジエニルマンガン (I)、トリカルボニル (メチルシクロペンタジエニル) マンガン (I) などのマンガン錯体;

トリカルボニルシクロペンタジエニルレニウム (I)、ジオキソビス (トリフェニルホスフィン) ヨウ化レニウムなどのレニウム錯体;

#### 【0069】

トリ (トリフェニルホスフィン) 塩化ロジウムなどのロジウム錯体;

トリフェニルホスフィンジアセチルパラジウムなどのパラジウム錯体;

(1-エトキシカルボニル-1-メチルエチル) メチルテルル、(1-シアノ-1-メチルエチル) メチルテルル、 $\alpha$ -メチルベンジルメチルテルル、ベンジルメチルテルル、メチルベンゾイルテルルなどのテルル錯体; 等が挙げられる。

これらの遷移金属錯体は1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0070】

これらの中でも、本発明においては、一価の銅錯体、二価の鉄錯体、二価のルテニウム錯体、テルル錯体の使用が好ましく、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅などの一価の銅錯体; (1-エトキシカルボニル-1-メチルエチル) メチルテルル、(1-シアノ-1-メチルエチル) メチルテルル、 $\alpha$ -メチルベンジルメチルテルル、ベンジルメチルテルル、メチルベンゾイルテルルなどのテルル錯体; の使用が特に好ましい。一価の銅錯体やテルル錯体を使用する場合には、より低温度、かつ短時間でリビングラジカル反応を行うことができる。

#### 【0071】

本発明の多分岐高分子の製造においては、前記式 (I V) で表される化合物自体を開始剤として重合を行なうこともできるが、必要に応じて有機ハロゲン化合物を開始剤として用いることもできる。

#### 【0072】

このような有機ハロゲン化合物は、1~4個またはそれ以上のハロゲン原子 (フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など) を含み、遷移金属錯体と作用してラジカル種を発生させることにより重合を開始させるものである。

#### 【0073】

かかる有機ハロゲン化合物としては、特に制限されず種々の化合物が使用できるが、例えば、下記式 (V I I) で表されるハロゲン化炭化水素、ハロゲン化エステル (ハロゲン

含有エステル)、ハロゲン化ケトン(ハロゲン含有ケトン)、ハロゲン含有ニトリル、下記式(VIII)で表されるスルホニルハライド(ハロゲン化スルホニル化合物)、ヘテロ原子を有する他のハロゲン化合物などが挙げられる。

【0074】

【化16】



【0075】

【化17】



【0076】

式(VII)、(VIII)中、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはヘテロ原子を含む有機基を示し、 $R_{16}$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはヘテロ原子を含む有機基を示す。

また、 $R_{14} \sim R_{16}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはヘテロ原子を含む有機基は置換基を有していてもよい。

$Z_2$ 、 $Z_4$ は、ハロゲン原子またはハロゲン原子を含む有機基を示し、 $Z_3$ は、 $Z_2$  ( $Z_4$ )、 $R_{14}$ または $R_{15}$ と同様の意味を表す。

【0077】

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基などのC1-C12アルキル基などが例示できる。

シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのC4-C12シクロアルキル基(好ましくはC4-C8シクロアルキル基)などが例示できる。アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル基などのC6-C12アリール基などが例示でき、アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル基などのC7-C14アラルキル基などが例示できる。

【0078】

ヘテロ原子を含む有機基としては、少なくとも1つの、窒素、酸素または硫黄などのヘテロ原子を含む有機基、例えば、エステル基[アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの脂肪族C1-C10アルコキシカルボニル基;フェノキシカルボニル基などのC6-C12アリールオキシカルボニル基など)、アシルオキシ基(アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基などの脂肪族C2-C10アシルオキシ基);ベンゾイルオキシ基などのC6-C12アリールカルボニルオキシ基など]、ケトン基(ホルミル基、アセチル基などの脂肪族C1-C10アシル基;ベンゾイル基などのC6-C12アリールカルボニル基など)、エーテル基(メトキシ基、エトキシ基などの脂肪族C1-C10アルコキシ基;フェノキシ基、ナフトキシ基などのC6-C12アリールオキシ基など)、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、チオエステル基、チオケトン基、チオエーテル基(硫化アルキル基、硫化アリール基など)などが例示できる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示でき、特に、塩素、臭素、ヨウ素が好ましい。

## 【0079】

前記式(VII)で表される前記ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ハロアルカン[塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化エチル、ヨウ化エチル、塩化n-プロピル、臭化n-プロピル、ヨウ化n-プロピル、塩化イソプロピル、臭化イソプロピル、ヨウ化イソプロピル、塩化t-ブチル、臭化t-ブチル、ヨウ化t-ブチルなどのC1-C12アルキルモノハライド；ジクロロメタン、ジブロモメタン、ジヨードメタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 1-ジブロモエタン、1, 1-ジヨードエタン、1-ブロモ-1-クロロエタン、2, 2-ジクロロプロパン、2, 2-ジブロモプロパン、2, 2-ジヨードプロパン、2-クロロ-2-ヨードプロパン、2-ブロモ-2-ヨードプロパンなどのジハロC1-C12アルカン；ハロゲン化シクロアルキル(シクロヘキシルクロライド、シクロオクチルクロライドなどのC5-C10シクロアルキルハライドなど)、ハロゲン化アリール(クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化C6-C14アリールなど)、ハロゲン化アラルキル(塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル、塩化ベンズヒドリル、臭化ベンズヒドリル、1-フェニルエチルクロリド、1-フェニルエチルブロミド、1-フェニルエチルヨージド、キシリレンジクロリド、キシリレンジブロミド、キシリレンジヨージド、ジクロロフェニルメタン、ジクロロジフェニルメタンなどのC7-C14アラルキルハライドなど)などが挙げられる。

## 【0080】

ハロゲン含有エステルとしては、例えば、ジクロロ酢酸メチル、トリクロロ酢酸メチル、 $\alpha$ -ブロモフェニル酢酸メチル、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ブロモ-プロピオン酸ヒドロキシエチル、2-ブロモ-プロピオン酸グリシジルメチル、2-ブロモ-プロピオン酸プロペニル、クロロ酢酸ビニル、ブロモラクトン、2-ブロモ-プロピオン酸-p-カルボキシルフェノルエチル、2-クロロイソ酪酸メチル、2-クロロイソ酪酸エチル、2-ブロモイソ酪酸メチル、2-ブロモイソ酪酸エチル、2-ヨードイソ酪酸メチル、2-ヨードイソ酪酸エチルなどのハロゲン含有C2-C12モノカルボン酸のC1-C10アルキルエステルや置換アルキルエステルやアルケニルエステルなど(好ましくはハロゲン含有C4-C8モノカルボン酸のC1-C4アルキルエステルなど)；2-クロロ-2-メチルマロン酸ジメチル、2-クロロ-2-メチルマロン酸ジエチル、2-ブロモ-2-メチルマロン酸ジメチル、2-ブロモ-2-メチルマロン酸ジエチル、2-ヨード-2-メチルマロン酸ジメチル、2-ヨード-2-メチルマロン酸ジエチル、2-ブロモ-2, 4, 4, トリメチル-グルタル酸ジメチルなどのハロゲン含有C1-C14多価カルボン酸のC1-C10アルキルエステル(好ましくはハロゲン含有C2-C8ジカルボン酸のジC1-C4アルキルエステルなど)、ジクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、2-クロロイソ酪酸、2-ブロモイソ酪酸などのハロゲン含有C2-C12カルボン酸などが例示できる。

## 【0081】

ハロゲン含有ケトンとしては、例えば、2-クロロアセトン、1, 1-ジクロロアセトン、エチルクロロメチルケトン、1-ブロモエチルエチルケトンなどのハロゲン化C1-C10アルキル-C1-C10アルキルケトン；2, 2-ジクロロアセトフェノン、2-ブロモイソブチロフェノンなどのハロゲン化C1-C10アルキル-C6-C12アリールケトンなどが例示できる。

## 【0082】

ハロゲン含有ニトリルとしては、2-ブロモプロピオニトリルが例示でき、その系列としてベンジルチオシアネートも使用できる。

## 【0083】

前記式(VIII)で表されるスルホニルハライドとしては、例えば、塩化メタンスルホニル、臭化メタンスルホニル、ヨウ化メタンスルホニル、塩化クロロメタンスルホニル、臭化クロロメタンスルホニル、ヨウ化クロロメタンスルホニル、塩化ジクロロメタンスルホニル、臭化ジクロロメタンスルホニル、ヨウ化ジクロロメタンスルホニル、塩化プロモメタンスルホニル、臭化プロモメタンスルホニル、ヨウ化プロモメタンスルホニル、塩

化ジブロモメタンスルホニル、臭化ジブロモメタンスルホニル、ヨウ化ジブロモメタンスルホニル、塩化ヨードメタンスルホニル、臭化ヨードメタンスルホニル、ヨウ化ヨードメタンスルホニル、塩化ジヨードメタンスルホニル、臭化ジヨードメタンスルホニル、ヨウ化ジヨードメタンスルホニル、塩化トリクロロメタンスルホニルなどの脂肪族スルホニルハライド（特に、メタンスルホニルハライドなどのアルカンスルホニルハライド）；塩化ベンゼンスルホニル、臭化ベンゼンスルホニル、ヨウ化ベンゼンスルホニル、塩化p-メチルベンゼンスルホニル、臭化p-メチルベンゼンスルホニル、ヨウ化p-メチルベンゼンスルホニル、塩化p-クロロベンゼンスルホニル、臭化p-クロロベンゼンスルホニル、ヨウ化p-クロロベンゼンスルホニル、塩化p-メトキシベンゼンスルホニル、臭化p-メトキシベンゼンスルホニル、ヨウ化p-メトキシベンゼンスルホニル、塩化p-ニトロベンゼンスルホニル、臭化p-ニトロベンゼンスルホニル、ヨウ化p-ニトロベンゼンスルホニル、塩化p-フッ化ベンゼンスルホニル、塩化p-カルボキシルベンゼンスルホニル、塩化p-アミノジアゾベンゼンスルホニル、塩化-2, 5ジクロロベンゼンスルホニル、塩化-2, 5ジメトキシベンゼンスルホニル、塩化-2-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロベンゼンスルホニル、塩化-1-ナフタレンスルホニル、塩化-2-ナフタレンスルホニル、塩化（5-アミノ-2-ナフタレン）スルホニル、塩化1, 4-ジスルホニルベンゼン、二臭化1, 4-ジスルホニルベンゼン、二ヨウ化1, 4-ジスルホニルベンゼン、二塩化2, 6-ジスルホニルナフタレン、二臭化2, 6-ジスルホニルナフタレン、二ヨウ化2, 6-ジスルホニルナフタレンなどの芳香族スルホニルハライドなどが例示できる。

#### 【0084】

さらに、ヘテロ原子を有する他のハロゲン化合物には、ハロゲン化アルコール（2, 2-ジクロロエタノール、2, 2-ジブロモエタノールなどの脂肪族、脂環族または芳香族ハロゲン化C1-C10アルコールなど）、ハロゲン化ニトリル（ジクロロアセトニトリル、ジブロモアセトニトリルなどのハロゲン化アセトニトリルなど）、ハロゲン化アルデヒド、ハロゲン化アミドなどが例示できる。

このような有機ハロゲン化合物は1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0085】

本発明においては、前記式(VII)、(VIII)で表されるハロゲン化合物の他に、3-4個のハロゲン原子を含む有機ハロゲン化合物も開始剤として用いることもできる。3個のハロゲン原子を含むものとしては、クロロホルムなどのトリハロC1-C12アルカン；トリクロロフェニルメタンなどのC7-C14アラルキルハライド；アセチルトリ塩化メタンなどのハロゲン含有C2-C12モノカルボン酸のC1-C10アルキルエステル；1, 1, 1-トリクロロアセトンなどのハロゲン化C1-C10アルキル-C1-C10アルキルケトンなどが例示できる。4個のハロゲン原子を含むものとして、四塩化炭素、プロモトリ塩化メタンなどのテトラハロC1-C12アルカンが例示できる。また、トリフルオロトリ塩化エタンのような4個を超えるハロゲン原子を含むものも用いることができる。

#### 【0086】

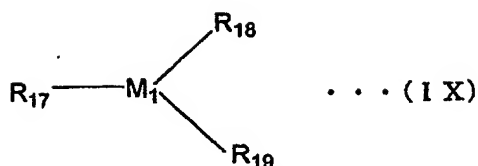
リビングラジカル重合法においては、さらに、遷移金属錯体に作用することにより、ラジカル重合を促進させる活性化剤として、ルイス酸および／またはアミン類を使用することができる。

ルイス酸の種類は特に制限されず、種々のルイス酸、例えば、下記式(IX)または式(X)で表される化合物などが使用できる。

#### 【0087】

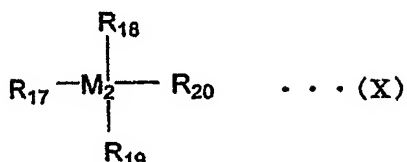


【化18】



【0088】

【化19】



【0089】

式中、 $M_1$  は周期表3族元素または周期表13族元素を示し、 $M_2$  は周期表4族元素または周期表14族元素を示す。

前記 $M_1$  として、具体的には、周期表3族元素としてスカンジウムSc、イットリウムYなど、周期表13族元素としてホウ素B、アルミニウムAl、ガリウムGa、インジウムInなどを例示することができる。なかでも、Sc、B、Al、Sc、Alが好ましい。

前記 $M_2$  として、具体的には、周期表4族元素としてチタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど、周期表14族元素としてケイ素Si、スズSn、鉛Pbなどを例示することができる。なかでも、Ti、Zr、Snが好ましい。

【0090】

$R_{17} \sim R_{20}$  は、それぞれ独立してハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基またはアラルキルオキシ基を表す。

【0091】

$R_{17} \sim R_{20}$  として、具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基などのC1-C12アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのC4-C12シクロアルキル基；フェニル、トリル、ナフチル基などのC6-C12アリール基；ベンジル、フェネチル基などのC7-C14アラルキル基；などを例示することができる。

また、シクロアルキルオキシ基として、具体的には、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロオクチルオキシ基などを、アラルキルオキシ基として、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などを例示することができる。

【0092】

前記ハロゲン原子以外の置換基 $R_{17} \sim R_{20}$  は、前記炭化水素配位子の置換基と同様の置換基などを有していてもよい。例えば、アリールオキシ基は、芳香環上に置換基、例えばC1-C5アルキル基などを一つまたはそれ以上有していてもよく、このような置換アリールオキシ基の具体例としては、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2-エチルフェノキシ基、3-エチルフェノキシ基、4-エチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジエチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジ- $n$ -ブチルフェノキシ基、2,6-ジ- $t$ -ブチルフェノキシ基などが挙げられる。

これらの中でも、好ましい $R_{17} \sim R_{20}$  は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $s$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシ基などのアルコキシ基；などである。

## 【0093】

前記式 (IX) で表される化合物としては、アルミニウムアルコキシド [アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ *s*-ブトキシド、アルミニウムトリ *t*-ブトキシド、アルミニウムトリフェノキシドなどのアルミニウムの C1-C4 アルコキシドまたはアリールオキシド；メチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノキシド)、メチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのアルキルアルミニウムアリールオキシドなど]、アルミニウムハライド (三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三ヨウ化アルミニウムなどのアルミニウムトリハライドなど) などのアルミニウム系ルイス酸；前記アルミニウム系ルイス酸に対応するスカンジウム系ルイス酸 (スカンジウムトリイソプロポキシドなどのスカンジウムアルコキシド、三塩化スカンジウム、三臭化スカンジウム、三ヨウ化スカンジウムなどのスカンジウムハライドなど) などが例示できる。

## 【0094】

前記式 (X) の化合物としては、チタンアルコキシド (チタントトラメトキシド、チタントトラエトキシド、チタントトラ *n*-プロポキシド、チタントトライソプロポキシド、チタントトラ *n*-ブトキシド、チタントトラ *t*-ブトキシド、チタントトラフェノキシド、クロロチタントリイソプロポキシド、ジクロロチタンジイソプロポキシド、トリクロロチタンイソプロポキシドなど)；チタンハライド (四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなど) などのチタン系ルイス酸；前記チタン系ルイス酸に対応するジルコニウム系ルイス酸 (ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ *n*-プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ *n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ *t*-ブトキシドなどのジルコニウムアルコキシド、四塩化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウムなどのジルコニウムハライドなど)；前記チタン系ルイス酸に対応するスズ系ルイス酸 (スズテトライソプロポキシドなどのスズアルコキシド、四塩化スズ、四臭化スズ、四ヨウ化スズなどのスズハライドなど) などが例示できる。

## 【0095】

これらの中でも、好ましいルイス酸としては、アルミニウム、スカンジウム、チタン、ジルコニウムおよびスズから選択された金属化合物 (特に金属アルコキシド) が挙げられる。例えば、アルミニウムアルコキシド (アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ *s*-ブトキシド、アルミニウムトリ *t*-ブトキシドなど)、スカンジウムアルコキシド (スカンジウムトリイソプロポキシドなど)、チタンアルコキシド (チタントトラメトキシド、チタントトラエトキシド、チタントトライソプロポキシド、チタントトラ *n*-ブトキシド、チタントトラ *t*-ブトキシド、チタントトラフェノキシドなど)、ジルコニウムアルコキシド (ジルコニウムテトライソプロポキシドなど)、スズアルコキシド (スズテトライソプロポキシドなど) などが例示できる。

## 【0096】

また、アミン類としては、2級アミン、3級アミン、含窒素芳香族複素環化合物など、含窒素化合物であれば、特に制限されない。なかでも、2級アミン、3級アミンが好ましい。2級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ピペラジン、モルホリンなどを例示することができる。3級アミンとは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノン-5-エン、1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンダー7-センなどを例示することができる。

## 【0097】

また、同一分子内に、1級アミン部分、2級アミン部分、および3級アミン部分から選ばれる少なくとも2つ以上を有する化合物も使用することができる。そのような化合物と

して具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチルペンタミン、4-(2-アミノエチル)ピペリジンなどが挙げられる。

前記ルイス酸およびアミン類は、1種または2種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0098】

遷移金属錯体とルイス酸またはアミン類との割合は、前者/後者=0.05/1~10/1(モル比)、好ましくは0.1/1~5/1(モル比)程度である。

#### 【0099】

重合方法は特に制限されず、慣用の方法、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、または乳化重合などが採用できるが、溶液重合が特に好ましい。

溶液重合を行う場合、溶媒としては特に制限されない。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類；n-ヘキサン、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなど多価アルコール誘導体類；などが使用できる。

このような溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を混合して使用できる。

#### 【0100】

前記式(IV)で表される化合物をリビングラジカル重合法にて重合することにより、本発明の多分岐高分子を製造することができる。前記式(IV)で表される化合物をリビングラジカル重合する方法としては、具体的には、下記の(a)~(d)の方法が挙げられる。

(a) 式(IV)で表される化合物の単独重合体からなる多分岐高分子を製造する方法、

(b) 式(IV)で表される化合物と別の重合性不飽和単量体を反応系に同時に添加してランダム共重合体からなる多分岐高分子を製造する方法、

(c) 式(IV)で表される化合物と別の重合性不飽和単量体を反応系に逐次的に添加してランダム共重合体からなる多分岐高分子を製造する方法、

(d) 式(IV)で表される化合物と別の重合性不飽和単量体を反応系に逐次的に添加してグラジエント共重合体からなる多分岐高分子を製造する方法。

#### 【0101】

重合は、通常、真空または窒素、アルゴンなどの不活性ガスの雰囲気下、温度0~200℃、好ましくは40~150℃、さらに好ましくは80~120℃、常圧または加圧下において行うことができる。

#### 【0102】

重合反応過程の追跡および反応終了の確認は、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィー、膜浸透圧法、NMRなどにより容易に行うことができる。

#### 【0103】

共重合反応終了後は、カラム精製、または、例えば水や貧溶媒中に投入して析出したポリマー分を濾過、乾燥させるなど、通常分離精製方法を適用することにより共重合体を得ることができる。

#### 【0104】

##### 2) ハイパーブランチポリマー

本発明のハイパーブランチポリマーは、炭素-炭素結合により分岐し、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が、1.01~9.99、好ましくは1.01~5.50の範囲である。

本発明のハイパーブランチポリマーの数平均分子量(Mn)は特に限定されないが、200~20,000の範囲が好ましい。

#### 【0105】

本発明のハイパーランチポリマーは、2以上の重合開始点と重合性不飽和結合とを有する化合物を、金属触媒を用いたりビングラジカル重合法を用いて重合させて得られたものであるのが好ましい。

#### 【0106】

2以上の重合開始点と重合性不飽和結合とを有する化合物としては、リビングラジカル重合を行う場合に、分子内に2個以上の重合開始点と重合性不飽和結合とを有する化合物であれば特に制限されないが、前記式(I V)で表される化合物が好ましく、前記式(V)で表される化合物がより好ましい。

用いる金属触媒としては、リビングラジカル重合に用いられる従来公知の触媒が挙げられる。

また、リビングラジカル重合の方法としては、上記した本発明の多分岐高分子の製造方法で説明したリビングラジカル重合法と同様である。

#### 【0107】

また、本発明のハイパーランチポリマーは、ポリマー末端に官能基を有するのが好ましい。官能基としては、反応性を有する基であれば特に制限されないが、例えば、活性ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合等が挙げられる。

#### 【0108】

##### 3) スターポリマー

本発明のスターポリマーは、本発明の多分岐高分子をコアとすることを特徴とする。

本発明の多分岐高分子は、制御された分岐鎖を有するので、該多分岐高分子をスターポリマーのコアとして使用して、反応性を有する分岐鎖末端にアームの導入が容易である。

#### 【0109】

本発明の多分岐高分子を用いたスターポリマーは、高度に制御された分岐鎖と分岐度の異なるポリマーを自由に選択してコアに用いられ、アーム数を変えられ、アーム鎖も制御されたスターポリマーを簡単に提供できることを特徴とする。また、アーム部に適当な官能基の導入が可能である。

#### 【0110】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0111】

##### (実施例1)

##### (1) 3, 5-ビス(クロロメチル)スチレンの合成

200mlの反応容器に、3, 5-ビス(メトキシメチル)ブロムベンゼン13.4g (54.7mmol)、マグネシウム3.25g (134mmol) およびテトラヒドロフラン(以下「THF」と略す)60mlからグリニャール溶液を調製した。次いで、この溶液にジメチルホルムアミド(DMF)30ml (387mmol)を0℃で滴下し、滴下終了後、室温で3時間さらに攪拌した。得られた反応液から溶媒を減圧除去し、2N塩酸を加えた。得られた反応混合物をジエチルエーテル50mlで3回抽出し、有機層を集め、水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して得られる残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィにより精製して、目的とする3, 5-ビス(メトキシメチル)ベンズアルデヒド8.36g (43.0mmol)を粘稠液体として得た。収率79%

#### 【0112】

次に、3, 5-ビス(メトキシメチル)ベンズアルデヒド8.36g (43.0mmol)のTHF30ml溶液を、メチルトリフェニルフォスフォニウムブロマイド18.5g (51.7mmol)とカリウムターシャリーブトキサイド7.24g (64.5mmol)のTHF40ml溶液に0℃で滴下した。反応液を0℃、3時間攪拌後、水30mlを加えて、残存するカリウムターシャリーブトキサイドを失活させた。有機層を分取し、

水層をエーテル 50 ml で 3 回抽出した、有機層を集め、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去して得られる残留物に *n*-ヘキサン 80 ml を加えて、過剰のメチルトリフェニルフォスホニウムブロマイドとトリフェニルフォスフィンオキไซด์を沈澱させた。不溶物を濾別した後、濾液の濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して、目的とする 3, 5-ビス(メトキシメチル)スチレン 5.52 g (28.7 mmol) を無色の油状として得た。収率 67%

#### 【0113】

引き続き、200 ml の反応容器に、四塩化炭素 30 ml に 3, 5-ビス(メトキシメチル)スチレン 2.76 g (14.4 mmol) を溶解し、三塩化ホウ素 1.0 M の塩化メチレン溶液 40 ml を 0℃ で滴下し、0℃ で 12 時間さらに攪拌した。反応液にメタノールを加えて過剰の三塩化ホウ素を処理した後、このものを 5% NaOH 溶液 150 ml (100 g の氷を加えた) に注いだ。有機層を分取し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。溶媒を除去して得られる残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して、目的とする 3, 5-ビス(クロロメチル)スチレン 1.57 g (7.81 mmol) を透明液体として得た。収率 54%

#### 【0114】

##### (2) 多分岐高分子 1 の合成

100 ml の反応容器に、上記で得た 3, 5-ビス(クロロメチル)スチレン 2.28 g (11.3 mmol)、塩化銅(I) 0.336 g (3.40 mmol)、ビピリジル 1.06 g (6.80 mmol) およびクロロベンゼン 12 ml を加えて、均一に混合した後、水流アスピレーターを用いて内部を脱気した。反応系を窒素置換後、反応容器を密閉し、予め 115℃ に設定したオイルバス中で 90 分攪拌した。反応混合物に THF を約 20 ml 加え、空气中で室温で約 30 分攪拌した。得られた混合物をアルミナカラムで精製して、メタノールで再沈殿することにより、多分岐高分子 1 を黄色粘性物として 1.04 g 得た。このものの重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー法(以下「GPC 法」と略す)にてポリスチレン換算で測定した結果、 $M_w = 3958$  ( $M_w/M_n = 1.74$ )、多角度光散乱検出法(以下 MALS 法と略す)では、 $M_w = 14510$  ( $M_w/M_n = 1.71$ ) であった。

#### 【0115】

##### (実施例 2)

##### (3) ポリマーアームによる多分岐高分子の修飾(多分岐高分子 2 の合成)

窒素置換した 200 ml 反応容器に、トルエン 53 g および THF 5.4 g を加えて、-40℃ に冷却した。そこへ、*n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.61 mol/l) 3.2 g をゆっくりと滴下し、さらに、*p*-tert-ブトキシスチレン 10.0 g (56.7 mmol) を加え、リビングアニオン重合を行なった。

ガスクロマトグラフィー(GC)によりモノマーの消費を確認後、サンプリングして、GPC 法にて  $M_n = 3903$  ( $M_w/M_n = 1.16$ ) のポリマーが得られたことを確認した。

反応液に、実施例 1 で得た多分岐高分子(多分岐高分子 1) 0.5 g のトルエン 5 ml 溶液を加え、-40℃ で 30 分間反応させた。反応液にメタノール(MeOH)を添加して反応を停止させ、再沈殿させることにより、8.70 g の淡黄色固体(多分岐高分子 2)を 8.70 g 得た。得られた多分岐高分子 2 の重量平均分子量は、 $M_w = 112,000$ 、 $M_w/M_n = 1.19$  であった。

#### 【0116】

##### (実施例 3)

##### (4) 多分岐高分子の官能基変換(多分岐高分子 3 の合成)

100 ml の反応容器に、実施例 2 で合成した多分岐高分子(多分岐高分子 2) 0.5 g、酢酸カリウム 1.96 g (20.0 mmol)、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.20 g (0.6 mmol)、酢酸 0.1 ml、水 6.0 ml、およびクロロベンゼン 10 ml を加え、全容を 80℃ で 5 日間攪拌した。

反応混合物を分液し、有機層を分取した。有機層を再沈澱することにより、0.7 g の薄茶色粘性物（多分岐高分子 3）を得た。得られた多分岐高分子 3 の重量平均分子量は、 $M_w = 16,510$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、アセチル基との反応は、80%転化率であることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0117】

本発明の多分岐高分子は、レジスト、インキ、塗料、電気・電子材料、シーリング剤、フィルム原料などの硬化性樹脂や各種添加剤など、ナノスケールの構造制御を要する分子デバイスへの幅広い応用が可能であり、産業上の利用価値は高いといえる。

【書類名】要約書

【要約】

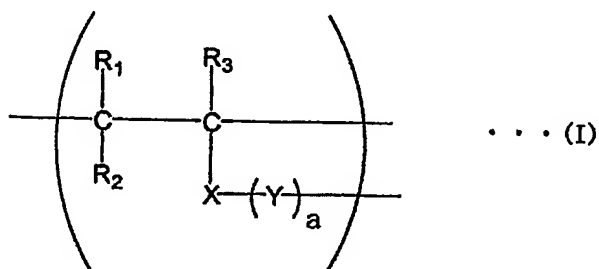
【課題】

分岐末端の修飾が容易で、分岐度が高く、しかも狭分散の多分岐高分子を提供する。

【課題解決手段】

(1) 式 (I)

【化 1】



(式中、 $R_1 \sim R_3$  は、それぞれ独立して水素原子または炭化水素基を表し、 $R_1$  と  $R_3$  は結合して環を形成してもよい。 $X$  は 3 価以上の連結基を表し、 $Y$  は末端にハロゲン原子を有していてもよい官能基を表し、 $a$  は 2 以上の整数を表し、 $Y$  同士は同一であっても相異なってもよい。) で表される繰り返し単位を有することを特徴とする多分岐高分子。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-394867
受付番号	50301940822
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成15年11月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年11月26日



特願 2 0 0 3 - 3 9 4 8 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 3 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

日本曹達株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017897

International filing date: 25 November 2004 (25.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-394867  
Filing date: 26 November 2003 (26.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse